



PATENT  
Docket No. H 5115 PCT/US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re: Application of Stephan et al.

Serial No. 10/630,146

Filed: 07/30/03

Title: ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF NANOSCALE  
METAL (MIXED) OXIDES

Examiner: To be Assigned

Art Unit: To be Assigned

**CERTIFICATION OF MAILING**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on

9/30/03

9/30/03

Date

Christie D'Adamo

Signature of certifier

Christie D'Adamo

Typed or printed name of certifier

**CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants submit the Certified Priority Document DE 101 04 302.3 for this application.

Respectfully submitted,

Glenn E.J. Murphy

Glenn E.J. Murphy  
(Reg. No. 35,539)

Attorney for Applicants  
610-278-4926

Henkel Corporation  
Law Department  
2500 Renaissance Boulevard, Suite 200  
Gulph Mills, PA 19406

GEM/chd  
G:\Allebor\data\Glenn Data\H5115certpri.doc



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 04 302.3

**Anmeldetag:** 30. Januar 2001

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Elektrochemische Herstellung von  
nanoskaligen Metall(misch)oxiden

**IPC:** C 25 C, B 22 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Stenschus'.

Stenschus

Gesthuysen, von Rohr & Eggert

00.1214.6.do

Essen, den 30. Januar 2001

**P a t e n t a n m e l d u n g**

der Firma



Henkel KGaA  
Henkelstraße 67

40589 Düsseldorf

mit der Bezeichnung



**"Elektrochemische Herstellung von nanoskaligen Metall(misch)oxiden"**

## **"Elektrochemische Herstellung von nanoskaligen Metall(misch)oxiden"**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide und Mischoxide von Metallen, insbesondere Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen, wobei die auf diese Weise hergestellten (Misch-)Oxide mittlere Teilchendurchmesser im Nanometerbereich aufweisen. Unter dem Begriff "Nanometerbereich" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere der Bereich von etwa 1 nm bis etwa 500 nm, vorzugsweise der Bereich von etwa 1 nm bis etwa 100 nm, verstanden.

Derartige Metalloxide können unterschiedliche technische Verwendung finden, z. B. als Dielektrika für miniaturisierte Vielschichtkondensatoren, als Katalysatoren, als Zusätze in Farben und in Kosmetika, als Zusätze zu Kunststoffen, um diese gegen thermische oder photochemische Zersetzung zu stabilisieren und/oder ihre dielektrischen und/oder magnetischen Eigenschaften zu verändern, und als Poliermittel.

Metalloxide mit Teilchendurchmessern im Nanometerbereich können beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man Alkoxide der Metalle in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel löst, unter Verwendung geeigneter Tenside eine Emulsion dieser Lösung in Wasser herstellt, bei der die emulgierten Tröpfchen des Lösungsmittels Durchmesser im Nanometerbereich haben, und die Metallalkoxide zu den Mischoxiden hydrolysiert. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen insbesondere darin, daß die Metallalkoxide teure Ausgangsstoffe darstellen, daß zusätzlich Emulgatoren verwendet werden müssen und daß die Herstellung der Emulsion mit Tröpfchengrößen im Nanometerbereich einen aufwendigen Verfahrensschritt darstellt.

Weiterhin ist es bekannt, Metallpartikel, d. h. nicht Metalloxydpartikel, mit einer Teilchengröße unter 30 nm dadurch herzustellen, daß man geeignete Metallsalze in Gegenwart eines Stabilisators und gegebenenfalls unter Zusatz eines Leitsalzes in organischen Lösungsmitteln oder in deren Gemischen mit Wasser kathodisch reduziert. Anstelle des Auflöses von Metallsalzen in dem Elektrolyten kann man die kathodisch zu reduzierenden Metallionen auch da-

durch in Lösung bringen, daß man Anoden aus den entsprechenden Metallen verwendet, die sich während der Elektrolyse auflösen. Ein solches Verfahren ist beschrieben in der DE-A-44 43 392 und der entsprechenden EP-A-0 672 765.

5

Aus der DE-A-44 08 512 bzw. der entsprechenden EP-A-0 672 765 ist weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallkolloiden bekannt, bei dem man ein oder mehrere Metalle anodisch in Gegenwart eines Leitsalzes in aprotischen organischen Lösungsmitteln löst und kathodisch in Gegenwart von Stabilisatoren zu kolloidalen Metallösungen oder redispergierbaren Metallkolloidpulvern mit einer Teilchengröße unter 30 nm reduziert. Dabei können das Leitsalz und der Stabilisator identisch sein. Führt man die kathodische Reduktion in Gegenwart geeigneter Träger durch, so schlagen sich die Metallkolloide auf diesen Trägern nieder.

15

Weiterhin ist es aus Chemical Abstracts, Referat 110: 65662 bekannt, feinteiliges Zirkonoxidpulver dadurch herzustellen, daß man in einer Lösung von Zirkonylnitrat auf elektrochemischem Wege eine Base erzeugt, durch die das Zirkonylnitrat unter Abscheidung von hydratisiertem Zirkonoxid hydrolysiert wird. Durch Calcinierung kann aus dem hydratisierten Zirkonoxid kristallines Zirkonoxid erhalten werden.

20

Gemäß Chemical Abstracts, Referat 114: 31811 lassen sich Mischoxide von Eisen, Nickel und Zink dadurch herstellen, daß man aus Metallsalzlösungen ein Hydroxidgemisch dieser Metalle elektrochemisch ausfällt und die isolierten Hydroxide zu den Mischoxiden calciniert.

25

*C. Pascal et al.*, "Electrochemical Synthesis for the Control of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior" in *Chem. Mater.* **1999**, *11*, Seiten 141-147 beschreiben die elektrochemische Synthese von Nanopartikeln des Maghemits ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in organischen Medien durch Kontrolle der Stromdichte und unter Verwendung kationischer Tenside zur Stabilisierung der kolloidalen Suspension der erhaltenen Teilchen.

30

*R. M. Nyffenegger et al.*, "A Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Optically Intrinsic Thin Films" in *Chem. Mater.*

35

1998, 10, Seiten 1120-1129 beschreiben eine chemisch-elektrochemische Hybridroute zur Herstellung Zinkoxidnanopartikeln und -filmen, wobei zunächst metallisches Zink elektrochemisch auf einer Graphitelektrode abgeschieden wird und dann das abgeschiedene metallische Zink oxidiert und dehydratisiert wird.

*E. P. Reddy et al.*, "Preparation and Characterization of Cobalt Oxide Nano-sized Particles Obtained by an Electrochemical Method" in *NanoStructured Materials*, Band 12, Seiten 61-64, 1999 beschreiben ein zweistufiges Verfahren zur elektrochemisch-chemischen Herstellung von Cobaltoxidteilchen, wobei zunächst Cobaltkationen in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen als stabile Cobaltmetallcluster abgeschieden werden, welche anschließend unter Einwirkung von Sauerstoff zu nanoskaligen Cobaltoxidteilchen oxidiert werden, die mit einem Ammoniumsalz stabilisiert sind.

*S. Mahamuni et al.*, "Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots" in *J. Appl. Phys.*, Band 85, Nr. 5, Seiten 2861-2864 beschreiben ein Verfahren zur Synthese von stabilem, hydroxid-freiem Zinkoxid auf elektrochemischem Weg unter Verwendung einer Zinkopferelektrode, die bei der Elektrolyse in Acetonitril und Tetrahydrofuran in Gegenwart von Tetraoctylammoniumbromid und unter Sauerstoffatmosphäre zu ZnO-Teilchen umgesetzt wird.

In der DE 198 408 42 A1 wird die elektrochemische Herstellung von amorphen und kristallinen nanoskaligen Metalloxiden und Metallmischoxiden beschrieben. Bei diesem Prozeß werden insbesondere aus einer Metall- oder Legierungsanode durch elektrochemische Oxidation in einem organischen Lösungsmittel Metallionen in situ erzeugt und die auf diese Weise erzeugten Metallionen werden reduktiv an der Kathode als Metallcluster abgeschieden und durch oxidierenden Bedingungen (z.B. Luftspülung) in situ in das Metalloxid überführt. In der Lösung anwesende Additive und Leitsalze, vorzugsweise quartäre Ammoniumsalze, stabilisieren die Nanostruktur. Das Verfahren gemäß DE 198 408 42 A1 ist jedoch mit einer Reihe von Problemen verbunden: Der Preis von bestimmten Metallblechen als Opferelektrodenmaterial (z.B. Mg, Zr, In, V) ist sehr hoch und somit unwirtschaftlich. Bestimmte Metalle sind außerdem nur sehr aufwendig als Bleche herstellbar (z.B. Mn, Cr).

Zur Abscheidung von Mischoxiden ist die Herstellung von Legierungen oder die Verwendung mehrerer Anoden erforderlich, was mit hohen Kosten und hohem Zeitbedarf verbunden ist. Bei der Verwendung von Halogeniden tritt bei dem Verfahren gemäß DE 198 408 42 A1 außerdem das Problem der anodischen Halogenabscheidung auf. Durch das chemisch aggressive Halogen werden die entstandenen Metallcluster direkt nach ihrer Bildung wieder aufgelöst, und es kann kein Produkt isoliert werden. Daher ist der Einsatz von halogenhaltigen Verbindungen bei diesem Verfahren nur begrenzt möglich. Metallsalzhalogenide und die Halogenverbindungen der Stabilisatoren (z. B. Dehyquart® A) besitzen aber einen sehr niedrigen Preis und zeigen oft eine außergewöhnlich gute Löslichkeit in organischen Medien.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Metalloxide oder -mischoxide mit mittleren Teilchendurchmessern im Nanometerbereich zur Verfügung zu stellen. Insbesondere soll ein solches Verfahren die Nachteile des Standes der Technik vermeiden. Dabei soll auch der Einsatz von Metallhalogeniden und halogenhaltigen Leitsalzen möglich sein, ohne daß dies die Metalloxydbildung beeinträchtigt. Des weiteren sollen die erzeugten Metall(misch)oxide insbesondere nicht durch Einlagerung von anionischen Bestandteilen, die aus den Metall- und/oder Leitsalzen stammen, verunreinigt werden können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt insbesondere darin, das in der DE 198 408 42 A1 beschriebene Verfahren derart weiterzuentwickeln, daß die zuvor geschilderten Nachteile und Probleme vermieden werden.

Die Anmelderin hat nun überraschenderweise herausgefunden, daß die zuvor beschriebene Aufgabe durch die Verwendung von Elektrolysezellen mit getrennten Elektrodenräumen gelöst werden kann.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner (Misch-)Oxide von Metallen, insbesondere Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, mit mittleren Teilchendurchmessern der (Misch-)Oxide im Bereich von 1 bis 500 nm, insbesondere 1 bis 100 nm, bei dem man in einer mit einer Kathode und einer Anode ausgestatteten Elektrolysevorrichtung in einem organischen Elek-

5 trolyten gelöste Ionen desjenigen oder derjenigen Metalle, deren (Misch)Oxid hergestellt werden soll, in Gegenwart eines Oxidationsmittels an der Kathode elektrochemisch reduziert, wobei Kathodenraum (Kathodenhalbzelle) und Anodenraum (Anodenhalbzelle) durch eine poröse Trenn- oder Scheidewand (Diaphragma) voneinander getrennt sind, die den Stromdurchgang ermöglicht, also insbesondere durchlässig für Kationen und Anionen ist, jedoch den Durchtritt von elementarem Halogen vom Anoden- zum Kathodenraum erschwert, insbesondere verhindert.

10 Beispielsweise kann als Trenn- oder Scheidewand eine poröse Glasfritte, insbesondere mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , verwendet werden. Des weiteren kann als Trenn- oder Scheidewand ein Polytetrafluorethylenfilter oder eine Polytetrafluorethylenmembran, insbesondere mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , verwendet werden. Darüber hinaus kann  
15 als Trenn- oder Scheidewand eine poröse Polythylen-Folie oder Polyethylen-Scheibe (z. B. Vyon<sup>®</sup>, ein Material aus Niederdruckpolyethylen), insbesondere mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , verwendet werden. Gleichermäßen kann als Trenn- oder Scheidewand eine protonenleitende Membran, insbesondere eine perfluorierte Ionenaustauschermembran (z. B. Nafion<sup>®</sup> von DuPont oder Aldrich), vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , zum Einsatz kommen. Bei der Nafion<sup>®</sup>-Membran handelt es um eine Membran mit teflonähnlichen Aufbau. Der Vorteil beispielsweise von Nafion<sup>®</sup>-Membranen liegt in der großen chemischen Beständigkeit, der guten Ionenleitfähigkeit und dem guten Halogenrückhaltevermögen. Weiterhin können diese Folien mit einer Dicke von 128  $\mu\text{m}$  sehr gut verarbeitet werden und ermöglichen dadurch eine unkomplizierte Fertigung der  
25 Elektrolysenzellen.

30 Durch die Trennung der Elektrodenräume mittels erfindungsgemäß verwendetem Diaphragma wird die elektrische Leitfähigkeit aufrechterhalten, aber es kann kein Halogenid in den Kathodenraum gelangen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist der mittlere Teilchendurchmesser der (Misch-)Oxide durch Variation der Temperatur des Elektrolyten, der elektrischen Spannung bzw. Stromstärke sowie durch die Art des gegebenenfalls  
35 verwendeten Leitsalzes einstellbar. Vorzugsweise führt man das erfindungsge-



mäße Verfahren derart durch, daß die erhaltenen Metalloxide mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 1 bis etwa 500 nm, bevorzugt von etwa 1 bis etwa 100 nm, haben.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere solche Metalloxide herstellen, die bei einer Temperatur unterhalb von etwa 100 °C nicht mit Feuchtigkeit zu Hydroxiden reagieren. Demnach eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht zur Herstellung von Oxiden und Mischoxiden von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Es ist weiter insbesondere geeignet zur
- 10 Herstellung von Oxiden solcher Metalle, die bei Temperaturen unterhalb von etwa 100 °C durch Luftsauerstoff oxidiert werden. Bei Verwendung derartiger Metalle kann das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb von 100 °C unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Dies erlaubt eine technisch wenig aufwendige Verfahrensführung.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide und Mischoxide von Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Pb, In, Sn und/oder Al.

- 20 Als organischen Elektrolyt wählt man vorzugsweise eine Substanz, die im Temperaturbereich zwischen etwa -78 °C und etwa +260 °C bei Normaldruck flüssig ist. Insbesondere wählt man vorzugsweise eine Substanz, die im Temperaturbereich zwischen etwa 0 °C und etwa 60 °C bei Normaldruck flüssig ist. Vorzugsweise verwendet man als organischen Elektrolyten Alkohole (z. B. iso-Propanol oder n-Propanol) oder Polyalkohole (z. B. Glycerin oder
- 25 Polyglykole) oder deren Mischungen und Derivate, Ketone, Ether (z. B. Tetrahydrofuran oder Diethylether), Nitrile, organische Carbonate (z. B. Propylencarbonat oder Diethylcarbonat) und aromatische Verbindungen, wobei solche bevorzugt sind, die in den genannten Temperaturbereichen flüssig sind. Als Elektrolyt eignen sich weiterhin Tetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril,
- 30 Toluol und deren Mischungen mit Alkoholen.

- Je nach herzustellendem Metall(misch)oxid kann es günstig sein, wenn der Elektrolyt geringe Mengen an Wasser enthält. Beispielsweise kann der Wassergehalt des organischen Elektrolyten im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 2
- 35 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1 Gew.-% lie-

gen, wobei sich die Prozentangaben auf die Gesamtmenge des organischen Elektrolyten und des Wassers beziehen.

5 Sollte der Elektrolyt nicht von sich aus eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen oder dadurch erhalten, daß man in ihm Salze derjenigen Metalle auflöst, deren (Misch-)Oxide man herstellen will, ist es empfehlenswert, in dem Elektrolyten ein Leitsalz aufzulösen. Hierbei können die gängigen Leitsalze verwendet werden, die man üblicherweise einsetzt, um den genannten Elektrolyten eine für elektrochemische Prozesse ausreichende elektrische  
10 Leitfähigkeit zu verleihen. Als solche Leitsalze eignen sich beispielsweise im Elektrolyten lösliche Hexafluorophosphate, Sulfonate, Acetylacetonate, Carboxylate und insbesondere quaternäre Phosphonium- und/oder Ammoniumsalze mit organischen Resten am Phosphor bzw. am Stickstoff. Vorzugsweise setzt man quaternäre Ammoniumverbindungen ein, die Aryl- und/oder Alkylgruppen am Stickstoff tragen und vorzugsweise als Halogenide vorliegen. Ein  
15 Beispiel für ein besonders geeignetes Leitsalz ist Tetrabutylammoniumbromid. Bei Bedarf können diese Leitsalze zusammen mit oberflächenaktiven Substanzen, die die erzeugten Metalloxidpartikel stabilisieren, eingesetzt werden. Die oberflächenaktiven Substanzen sind insbesondere ausgewählt aus  
20 der gesamten Substanzklasse der Tenside. Bevorzugt werden die folgenden Verbindungen eingesetzt: Fettalkohole, Fettalkoholethoxylate, Polyoxyethylencarbonsäuren und/oder Fettsäureethoxylate.

25 Dabei arbeitet man vorzugsweise in einem Temperaturbereich, in dem das Leitsalz in dem organischen Elektrolyten in ausreichendem Maße löslich ist. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß der organische Elektrolyt eine Temperatur im Bereich von etwa 30 °C bis etwa 50 °C aufweist. Verwendet man Tetrahydrofuran als Elektrolyt und Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz, kann man vorzugsweise bei Temperaturen  
30 oberhalb von 35 °C, beispielsweise im Bereich zwischen 35 °C und 40 °C, arbeiten.

Die Leitsalze haben den zusätzlichen Effekt, daß sie die entstehenden Oxidpartikel vor Agglomeration schützen. Hierdurch kann eine sehr enge Teilchengrößenverteilung erreicht werden. Legt man keinen Wert auf eine enge Teilchengrößenverteilung, kann man auf den Zusatz von Leitsalzen verzichten,

sofern der Elektrolyt aufgrund der gelösten Salze des als Oxid abzuscheidenden Metalls eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Erfindungsgemäß entstehen die Metall(misch)oxide dadurch, daß man die Ionen der Metalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels an einer Kathode elektrochemisch reduziert. Das am einfachsten einzusetzende Oxidationsmittel, dessen Verwendung demnach bevorzugt ist, ist der Sauerstoff der Luft. Demnach führt man das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise so durch, daß man während der elektrochemischen Reduktion der Metallionen Luft in den Elektrolyten einleitet. Die Oxidation der in der ersten Stufe abgeschiedenen Metallpartikel wird also bevorzugt durch Luftsauerstoff bewirkt. Die Luft wird hierzu in Form kleiner Bläschen eingeleitet, die zum einen für eine feine Verteilung des Oxidationsmittels Sauerstoff im Kathodenraum sorgen und zum anderen durch die ständige Vermischung des Elektrolyten sicherstellen, daß sich keine feste Metalloxidschicht auf der Kathode bildet, sondern dafür sorgt, daß die gebildeten Metalloxidpartikel von der Kathode abgespült werden und im Elektrolyten dispergiert werden. Eine Vorrichtung zum feinteiligen Einleiten von Luft ist in Fig. 3 abgebildet. In dieser Vorrichtung wird Druckluft durch ein flaches Frittenmaterial gepreßt. Hierzu können z. B. Vyon® (Poren 5 bis 40 µm), poröses Teflon® oder auch Keramikfritten verwendet werden. Die Dicke der Fritten beträgt 2 bis 5 mm. Die Fritte kann mit einem Ring auf eine Wandlung aufgeschraubt sein (siehe insbesondere Fig. 3). Die Dichtung zwischen Wanne und Fritte kann durch das Frittenmaterial selbst bewirkt werden. Im Falle von Keramikfritten empfiehlt es sich, beispielsweise mit einer Gummidichtung zu arbeiten. Als Material für den Körper dieser Vorrichtung eignen sich beispielsweise lösungsmittelbeständige Kunststoffe wie PEK, PVC und Teflon®. Es ist auch denkbar, daß die Apparatur aus Metall gefertigt werden kann. Zur Unterstützung der Oxidation bei stark oberflächenaktiven Additiven, wie z. B. Fettalkoholen, kann reiner Sauerstoff beigemischt werden (bis ca. 70 Vol.%). Gegebenenfalls kann auch mit Sauerstoff angereicherte Luft oder weitgehend reiner Sauerstoff in den Elektrolyten eingeleitet werden.

Wenn mit hochentzündlichen Elektrolyten gearbeitet wird, kann es aus Gründen der Betriebssicherheit gegebenenfalls empfehlenswert sein, die Luft mit Stickstoff so weit anzureichern, daß der für eine Zündung des Gasgemisches erforderliche Sauerstoffpartialdruck unterschritten wird.

Weitere geeignete, jedoch weniger bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid, organische oder anorganische Peroxoverbindungen oder Oxoanionen der Halogene Chlor, Brom oder Iod, bei denen das Halogen eine Oxidationsstufe zwischen +1 und +5 aufweist. Bei der Verwendung stärkerer Oxidationsmittel als Luftsauerstoff ist jedoch darauf zu achten, daß keine Peroxidbildung mit dem Elektrolyten eintritt.

Die elektrische Gleichspannung zwischen Kathode und Anode stellt man vorzugsweise so ein, daß eine Stromdichte von 0,05 bis 10 mA/cm<sup>2</sup>, bezogen auf die Anodenfläche, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 mA/cm<sup>2</sup>, erreicht wird. Bei einem ausreichend leitfähigen Elektrolyten läßt sich dies dadurch erreichen, daß man zwischen Kathode und Anode eine elektrische Gleichspannung im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 Volt anlegt.

Während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hält man den Elektrolyten vorzugsweise in möglichst starker Bewegung. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man den Elektrolyten rührt. Zusätzlich oder alternativ hierzu kann man den Elektrolyten mit Ultraschall behandeln. Des weiteren besteht die Möglichkeit, insbesondere bei der Verwendung von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel, den einzuleitenden Gasstrom als feinverteilte Glasblasen zur Konvektion des Elektrolyten zu nutzen. Die Elektrolytbewegung und/oder das Behandeln mit Ultraschall haben den Vorteil, daß die gebildeten Metalloxide nicht an der Kathode haften bleiben, d.h. diese nicht mit einer isolierenden Schicht überziehen.

Die Ionen des Metalls oder der Metalle, deren Oxide bzw. Mischoxide man herstellen will, können auf unterschiedliche Weise in den Elektrolyten gelangen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man so verfahren, daß man eine inerte Anode verwendet und man ein Salz desjenigen oder Salze derjenigen Metalle in dem Elektrolyten auflöst, dessen Oxid oder deren Mischoxid hergestellt werden soll. Hierbei werden insbesondere Metallsalze ausgewählt, die in dem verwendeten Elektrolyten eine ausreichende Löslichkeit haben. Als Metallsalze können im allgemeinen Halogenide (vorzugsweise Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide), Nitrate,

Acetate, Sulfonate, Carboxylate und Hexafluorophosphate der Metalle und deren Gemische eingesetzt werden. Bei Verwendung beispielsweise von Tetrahydrofuran als Elektrolyt sind z. B. in der Regel Chloride oder Nitrate der jeweiligen Metalle geeignet. Nach dieser Ausführungsform können bei der Verwendung von Metallsalzgemischen auch Mischoxide hergestellt werden.

Als Kathodenmaterial und gegebenenfalls Anodenmaterial wählt man bei dieser Ausführungsform vorzugsweise ein Material, das unter den gewählten Elektrolysebedingungen inert ist. Aufgrund der aggressiven Bedingungen im Anodenraum werden als Anodenmaterial im allgemeinen chemisch beständige Anodenmaterialien verwendet. Geeignet sind beispielsweise Elektroden aus Platin oder sonstigen Platinmetallen, Gold, Niob, Tantal, Wolfram, Graphit oder Glaskohlenstoff. Diese eignen sich gleichermaßen als Kathoden- wie auch als Anodenmaterial.

Eine weitere, besondere Ausführungsform für die Herstellung von Mischoxiden ist ein "Hybridverfahren" zwischen dem mit einer Opferanode arbeitenden Verfahren gemäß DE 198 408 42 A1 und der zuvor beschriebenen "Salzroute". Diese Ausführungsform kann insbesondere eingesetzt werden, wenn bei der Herstellung von Mischoxiden für eine entsprechende Metallsalzkomponente Löslichkeitsprobleme bestehen. Weiterhin könnten auf diese Weise Dotierungen in abgeschiedene Produkte eingebracht werden.

Bei dieser speziellen Ausführungsform kann man beispielsweise so verfahren, daß man – im Falle der Herstellung von Mischoxiden mindestens zweier Metalle – die in dem Elektrolyten gelösten Metallionen dadurch erzeugt, daß man ein Salz des einen Metalles in dem Elektrolyten in Lösung bringt und eine Anode (Opferanode), die das andere Metall enthält, verwendet. Beispielsweise kann man eine Anode verwenden, die dasjenige Metall, dessen Oxid hergestellt werden soll, enthält oder hieraus besteht und die sich während der Herstellung der Oxide anodisch auflöst. Gleichermaßen kann man eine Anode aus einem inerten Material verwenden, die zuvor mit demjenigen Metall überzogen worden ist, dessen Oxid man herstellen will; in letzterem Falle löst sich während der elektrochemischen Herstellung des Metalloxids das entsprechende Metall anodisch von der Anode ab.

Je nach Metall und Elektrolysebedingungen fallen die Oxide bzw. die Mischoxide in röntgenamorpher oder in kristalliner Form an. Sie zeigen also entwe-

der ein Röntgenbeugungsdiagramm, das dem einer Flüssigkeit ähnelt und nur wenige breite Maxima aufweist (röntgenamorph) oder das aus einzelnen deutlich abgesetzten Röntgenreflexen besteht (röntgenkristallin). Die erhaltenen röntgenamorphen oder röntgenkristallinen Metalloxide trennt man von dem Elektrolyten ab, was kontinuierlich oder chargenweise erfolgen kann. Das Abtrennen kann beispielsweise durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgen. Erforderlichenfalls wäscht man die abgetrennten Metalloxide, vorzugsweise mit dem als Elektrolyt verwendeten organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen, um eventuell vorhandene Salzreste und Stabilisatorreste zu entfernen. Anschließend werden die Metalloxide getrocknet, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 100 °C.

Wünscht man kristalline Metalloxide oder -mischoxide herzustellen und fallen diese nicht gleich bei der Elektrolyse in der erwünschten Form an, kann man die vom Elektrolyten abgetrennten Metall(misch)oxide thermisch nachbehandeln. Beispielsweise können sie dadurch in eine röntgenkristalline Form überführt werden, daß man sie bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 300 und etwa 1200 °C und insbesondere zwischen etwa 400 und etwa 1000 °C calciniert. Die Zeitdauer für die Calcinierung hängt von der Umwandlungsgeschwindigkeit der amorphen in die kristallinen (Misch-) Oxide ab und kann beispielsweise im Bereich zwischen etwa 5 Minuten und etwa 4 Stunden liegen. Je nach ausgewähltem Metall(misch)oxid kann es dabei vorkommen, daß die Größe der Kristalle mit zunehmender Calcinierungsdauer wächst. Alternativ können die amorphen Proben einer hydrothermalen Behandlung unterworfen werden. Hierbei werden die Proben mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser, versetzt und für einige Stunden im verschlossenen Behälter unter autogenem Druck bei einer Temperatur zwischen 100 und 250 °C behandelt. Durch diese Vorgehensweise werden die den Partikeln anhaftenden organischen Bestandteile entfernt. Gleichzeitig wird das Wachstum der nanoskaligen Primärteilchen stark eingeschränkt, vorzugsweise vermieden.

Die Figuren 1 und 2 zeigen jeweils einen Schnitt durch eine Vorrichtung 1, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist. Gemäß dieser besonderen Ausführungsform ist entsprechend Fig. 1 die Elektrolysevor-

richtung 1 als ein System konzentrischer Röhren ausgebildet. Dabei ist die äußere Röhre 2, die beispielsweise aus einem 0,5 mm dicken Edelstahlblech besteht, vorzugsweise als Kathode ausgebildet. Die mittlere Röhre 4 wird von einer kationenleitenden Membran, z.B. einer Nafion®-Membran, gebildet. Die äußere Röhre 2 und die mittlere Röhre 4 mit der Membran begrenzen den Raum der Kathodenhalbzelle 6. Die Gegenelektrode 3, z.B. eine Elektrode aus Platin, Titan oder Graphit, die vorzugsweise als Anode verwendet wird, stellt die innere der konzentrischen Röhren da. Die innere Röhre 3 (Anode) und die Membranschicht 4 begrenzen den Raum der Anodenhalbzelle 5. Die einzelnen Röhren 2 (Kathode), 4 (Membran), 3 (Anode) sind durch gegenüberliegende Halterungen 8, 9 und 10 verspannt, wobei die gegenüberliegenden Halterungen durch eine Befestigungsvorrichtung 7, vorzugsweise in Form einer Schraube, zum Beispiel aus inertem Material wie geeigneten Kunststoffen, zusammengehalten werden. Die zuvor beschriebene Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann an eine geeignete Strom- und Spannungsquelle angeschlossen werden. Die Fig. 1 stellt eine besondere Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht hierauf beschränkt. Dem Fachmann sind zahlreiche Abwandlungsmöglichkeiten und Varianten geläufig, wie er Anodenhalbzelle und Kathodenhalbzelle durch ein Diaphragma voneinander trennen kann, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt (siehe beispielsweise Fig. 2).

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen auf:

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die relativ einfach zu handhabende Herstellung von nanoskaligen, amorphen und kristallinen Metalloxiden und -mischoxiden aus Metallsalzlösungen. Im Unterschied zum Verfahren gemäß DE 198 408 42 A1 müssen die benötigten Metallionen nicht während des Prozesses in situ aus Metallblechen gewonnen werden, sondern können direkt dem Ausgangselektrolyten als Metallsalz zugesetzt werden. Bei der Verwendung von Halogenidsalzen (Metallsalze und/oder Leitsalze) tritt nicht das Problem der Halogenabscheidung auf, welche die entstandenen Metallcluster direkt nach ihrer Bildung wieder auflöst. Folglich können ohne wei-

5 teres Metallsalzhalogenide und die Halogenverbindungen der Stabilisatoren (z. B. Dehyquart<sup>®</sup> A), die oftmals einen sehr niedrigen Preis besitzen und meist eine außergewöhnlich gute Löslichkeit in organischen Medien aufweisen, zum Einsatz kommen. Des weiteren kann eine Verunreinigung der erzeugten Metall(misch)oxide durch die Einlagerung von anionischen Bestandteilen, die aus den Metall- und/oder Leitsalzen stammen, vermieden werden, weil diese im Anodenraum verbleiben.

10 Weitere Ausgestaltungen und Variationen der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

15 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken.

#### **AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:**

20 In den folgenden Ausführungsbeispielen wurden Lösungen verschiedener Metallsalze bzw. deren Gemische unter den jeweils angegebenen, erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen elektrolysiert. Als Versuchsanlage wurde eine Apparatur gemäß Fig. 2 verwendet. Die Ergebnisse sind im einzelnen wie folgt:

25

##### **Beispiel 1:**

Elektrolyt Kathodenraum:	Isopropanol, Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) (0,1 M), 1 g ZnCl <sub>2</sub>
Elektrolyt Anodenraum:	Isopropanol, TBAB (0,1 M)
30 Elektroden:	2 x Pt
Stromdichte:	3 mA/cm <sup>2</sup>
Diaphragma-Material:	poröse Glasfritte
Produkt:	<b>ZnO</b> , kristallin

##### **Beispiel 2:**

35 Elektrolyt Kathodenraum: Isopropanol, TBAB (0,1 M), 2 g MnCl<sub>2</sub>  
Elektrolyt Anodenraum: Isopropanol, TBAB (0,1 M),



Elektroden: 2 x Pt  
 Stromdichte: 3 mA/cm<sup>2</sup>  
 Diaphragma-Material: poröse Glasfritte  
 Produkt:  $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$  (tetragonal), kristallin

5

**Beispiel 3:**

Elektrolyt Kathodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M), 2,0 g NiCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O

Elektrolyt Anodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M)

10

Elektroden: 2 x Pt

Stromdichte: 3 mA/cm<sup>2</sup>

Diaphragma-Material: poröse Glasfritte

Produkt: röntgenamorph, hellgrün

15

Calcinierung (45 Minuten bei 300 °C):

**NiO**, schwarz

**Beispiel 4:**

Elektrolyt Kathodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M), 1,5 g FeCl<sub>2</sub>

Elektrolyt Anodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M)

20

Elektroden: 2 x Pt

Stromdichte: 3 mA/cm<sup>2</sup>

Diaphragma-Material: poröse Glasfritte

Produkt: röntgenamorph

25

Calcinierung (15 Minuten bei 500 °C):

**$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

**Beispiel 5:**

Elektrolyt Kathodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M), 1,5 g CoCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O

30

Elektrolyt Anodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M)

Elektroden: 2 x Pt

Stromdichte: 3 mA/cm<sup>2</sup>

Diaphragma-Material: poröse Glasfritte

Produkt: röntgenamorph

35

Calcinierung (30 Minuten

bei 500 °C):  $\text{Co}_3\text{O}_4$

**Beispiel 6:**

5 Elektrolyt Kathodenraum: 200 ml n-Propanol, Cetylmethylammoniumchlorid (Dehyquart A) (0,1 M), 1,5 g  $\text{FeCl}_3$ , 0,6 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Co : Fe = 1 : 2)

Elektrolyt Anodenraum: 200 ml n-Propanol, Dehyquart A (0,1 M)

Elektroden: 2 x Pt

Stromdichte: 3 mA/cm<sup>2</sup>

10 Diaphragma-Material: poröse Glasfritte

Produkt: röntgenamorph

Calcinierung (30 Minuten bei 500 °C):  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

15 **Beispiel 7:**

Elektrolyt Kathodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M),  $\text{SnCl}_2$  (0,015 M)

Elektrolyt Anodenraum: 200 ml n-Propanol, TBAB (0,1 M)

Elektroden: In-Anode, Edelstahl-Kathode

20 Stromdichte: 3 mA/cm<sup>2</sup>

Diaphragma-Material: poröse Glasfritte

Produkt: röntgenamorph

Calcinierung (30 Minuten bei 700 °C):  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$

25

**Beispiel 8:**

Elektrolyt Kathodenraum: n-Propanol, TBAB (0,1 M);  $\text{ZnCl}_2$  (0,05 M)

Elektrolyt Anodenraum: n-Propanol, TBAB (0,1 M)

Kathode: Edelstahl

30 Anode: Graphit

Stromdichte: 1 mA/cm<sup>2</sup>

Diaphragma-Material: Vyon® F

Produkt: weißes, kristallines  $\text{ZnO}$

**Beispiel 9:**

	Elektrolyt Kathodenraum:	Isopropanol, TBAB (0,1 M); $\text{MnCl}_2$ (0,05 M)
	Elektrolyt Anodenraum:	Isopropanol, TBAB (0,1 M)
	Elektroden:	2 x Pt
5	Stromdichte:	3 mA/cm <sup>2</sup>
	Diaphragma-Material:	Teflon <sup>®</sup>
	Produkt:	kristallin, $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (tetragonal)

**Beispiel 10:**

10	Elektrolyt Kathodenraum:	1-Propanol, Dehyquart A (0,05 M), 6,8 g $\text{ZnCl}_2$ (0,1 M), $\text{CaCl}_2$ (0,1 M)
	Elektrolyt Anodenraum:	1-Propanol, Dehyquart A (0,05 M), $\text{CaCl}_2$ (0,1 M)
	Elektroden:	Graphit-Anode, platiniierte Ti-Kathode
15	Stromdichte:	3 mA/cm <sup>2</sup>
	Diaphragma-Material:	Nafion <sup>®</sup>
	Produkt:	kristallines <b>ZnO</b>

**Beispiel 11:**

20	Elektrolyt Kathodenraum:	1-Propanol, Dehyquart A (0,1 M), $\text{FeCl}_3$ (wasserfrei) (0,05 M)
	Elektrolyt Anodenraum:	1-Propanol, Dehyquart A (0,1 M)
	Elektroden:	Graphit-Anode, Edelstahl-Kathode
	Stromdichte:	0,5 mA/cm <sup>2</sup>
25	Diaphragma-Material:	Nafion <sup>®</sup>
	Produkt:	amorph
	Calcinierung (30 min bei 500 °C):	kristallin: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**Beispiel 12:**

30	Elektrolyt Kathodenraum:	1-Propanol, TBAB (0,1 M), $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,025 M)
	Elektrolyt Anodenraum:	1-Propanol, TBAB (0,1 M)
	Elektroden:	Graphit-Anode, Edelstahl-Kathode
35	Stromdichte:	0,5 mA/cm <sup>2</sup>

Diaphragma-Material:

Produkt:

Calcinierung (30 min  
bei 500 °C):

Nafion®

amorph

kristallin:  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner (Misch-)Oxide von Metallen, insbesondere Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, mit mittleren Teilchendurchmessern der (Misch-)Oxide im Bereich von 1 bis 500 nm, insbesondere 1 bis 100 nm, wobei man in einer mit einer Kathode und einer Anode ausgestatteten Elektrolysevorrichtung in einem organischen Elektrolyten gelöste Ionen desjenigen oder derjenigen Metalle, deren (Misch-)Oxid hergestellt werden soll, in Gegenwart eines Oxidationsmittels an der Kathode elektrochemisch reduziert, dadurch gekennzeichnet, daß Kathodenraum (Kathodenhalbzelle) und Anodenraum (Anodenhalbzelle) durch eine poröse Trenn- oder Scheidewand (Diaphragma) voneinander getrennt sind, die den Stromdurchgang ermöglicht, jedoch den Durchtritt von elementarem Halogen vom Anoden- zum Kathodenraum erschwert, insbesondere verhindert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trenn- oder Scheidewand insbesondere ein gutes Halogenrückhaltevermögen aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trenn- oder Scheidewand eine poröse Glasfritte, insbesondere mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trenn- oder Scheidewand ein Polytetrafluorethylenfilter oder eine Polytetrafluorethylenmembran oder aber eine poröse Polyethylenfolie oder Polyethylenscheibe, insbesondere mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trenn- oder Scheidewand eine protonenleitende Membran, vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , ist.

- 5
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die protonenleitende Ionenaustauschermembran insbesondere eine perfluorierte Ionenaustauschermembran, vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von etwa 1 bis 4  $\mu\text{m}$ , ist.
- 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt eine Substanz ist, die im Temperaturbereich von etwa  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $+260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , insbesondere von etwa  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bei Normaldruck flüssig ist, und vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe von Ketonen, Alkoholen und Polyalkoholen, Ethern, Nitrilen und aromatischen Verbindungen.
- 15
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe von n-Propanol, i-Propanol, Glycerin und deren Mischungen mit Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril und Toluol.
- 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt zusätzlich geringe Mengen an Wasser enthält, insbesondere etwa 0,01 bis etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Elektrolyten und des Wassers.
- 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt außerdem ein gelöstes Leitsalz enthält, wobei das Leitsalz insbesondere ausgewählt werden kann aus der Gruppe von in dem Elektrolyten löslichen Hexafluorophosphaten, Sulfonaten, Acetylacetonaten, Carboxylaten und quaternären Phosphonium- und/oder Ammoniumsalzen, insbesondere mit organischen Resten am Phosphor und/oder Stickstoff, insbesondere wobei das Leitsalz zusammen mit oberflächenaktiven Substanzen, welche die erzeugte Metalloxidpartikel stabilisieren und vorzugsweise aus der gesamten Substanzklasse der Tenside ausgewählt sind, ganz besonderes bevorzugt Fettalkohole, Fettalkoholethoxylate, Polyoxyethylencarbonsäure und/oder Fettsäureethoxylate, eingesetzt wird.
- 30
- 35

- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalz eine quaternäre Ammoniumverbindung eingesetzt wird, die gegebenenfalls ein oder mehrere Aryl- und/oder Alkylgruppen am Stickstoff tragen und die vorzugsweise als Halogenid vorliegen kann, wie Tetrabutylammoniumbromid.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt eine Temperatur im Bereich von 30 bis 120 °C aufweist.
- 15 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Peroxoverbindungen und Oxoanionen der Halogene Chlor, Brom oder Iod, bei denen insbesondere das Halogen eine Oxidationsstufe zwischen +1 und +5 aufweist.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Luft(sauerstoff) ist, wobei das Oxidationsmittel dem Reaktionssystem vorzugsweise durch Einleiten von Luft in die Elektrolytlösung zugeführt wird.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrische Gleichspannung zwischen Kathode und Anode vorzugsweise so einstellt, daß eine Stromdichte von 0,05 bis 10 mA/cm<sup>2</sup>, bezogen auf die Anode, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 mA/cm<sup>2</sup>, erreicht wird.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen Kathode und Anode eine elektrische Gleichspannung im Bereich von 1 bis 100 Volt anlegt.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man den Elektrolyten bewegt, insbesondere durch Rühren, Einleiten eines Gases und/oder Behandlung mit Ultraschall.

- 5 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Anoden- und/oder Kathodenmaterial ein Material verwendet, das unter den gewählten Elektrolysebedingungen inert ist und insbesondere ausgewählt wird aus der Gruppe von Platin und sonstigen Platinmetallen, Gold, Niob, Tantal, Wolfram, Graphit und Glaskohlenstoff.
- 10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die in dem Elektrolyten gelösten Metallionen dadurch erzeugt, daß man ein Salz desjenigen oder Salze derjenigen Metalle in dem Elektrolyten auflöst, dessen Oxid oder deren Mischoxid hergestellt werden soll.
- 15 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz ein Halogenid, Nitrat, Acetat, Sulfonat, Carboxylat oder Hexafluorophosphat eingesetzt wird.
- 20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Herstellung von Mischoxiden mindestens zweier Metalle die in dem Elektrolyten gelösten Metallionen dadurch erzeugt, daß man ein Salz des einen Metalles in dem Elektrolyten in Lösung bringt und eine Anode, die das andere Metall enthält, als Opferanode verwendet.
- 25 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstandene Metall(misch)oxid vom Elektrolyten abtrennt und trocknet.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man das getrocknete Metall(misch)oxid anschließend calciniert, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von etwa 300 bis etwa 1200 °C, vorzugsweise von etwa 400 bis etwa 1000 °C, oder einer hydrothermalen Behandlung unterzieht.
- 35 24. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide und Mischoxide von Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des



Periodensystems, insbesondere von Titanium, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel, Indium, Zinn, Blei und/oder Aluminium.

### **Zusammenfassung:**

5 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner (Misch-)Oxide von Metallen, insbesondere Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, mit mittleren Teilchendurchmessern der (Misch-)Oxide im Bereich von 1 bis 500 nm, insbesondere 1 bis 100 nm, bei dem man in einer mit einer Kathode und einer Anode ausgestatteten Elektrolysevorrichtung in einem organischen Elektrolyten gelöste Ionen desjenigen oder derjenigen Metalle, deren (Misch-)Oxid hergestellt werden soll, in Gegenwart eines Oxidationsmittels an der Kathode elektrochemisch reduziert, wobei Kathodenraum (Kathodenhalbzelle) und Anodenraum (Anodenhalbzelle) durch eine poröse Trenn- oder Scheidewand (Diaphragma) voneinander getrennt sind, die den Stromdurchgang ermöglicht, also durchlässig für Kationen und Anionen ist, jedoch den Durchtritt von elementarem Halogen vom Anoden- zum Kathodenraum erschwert, insbesondere verhindert.

10

15

(Fig. 1)

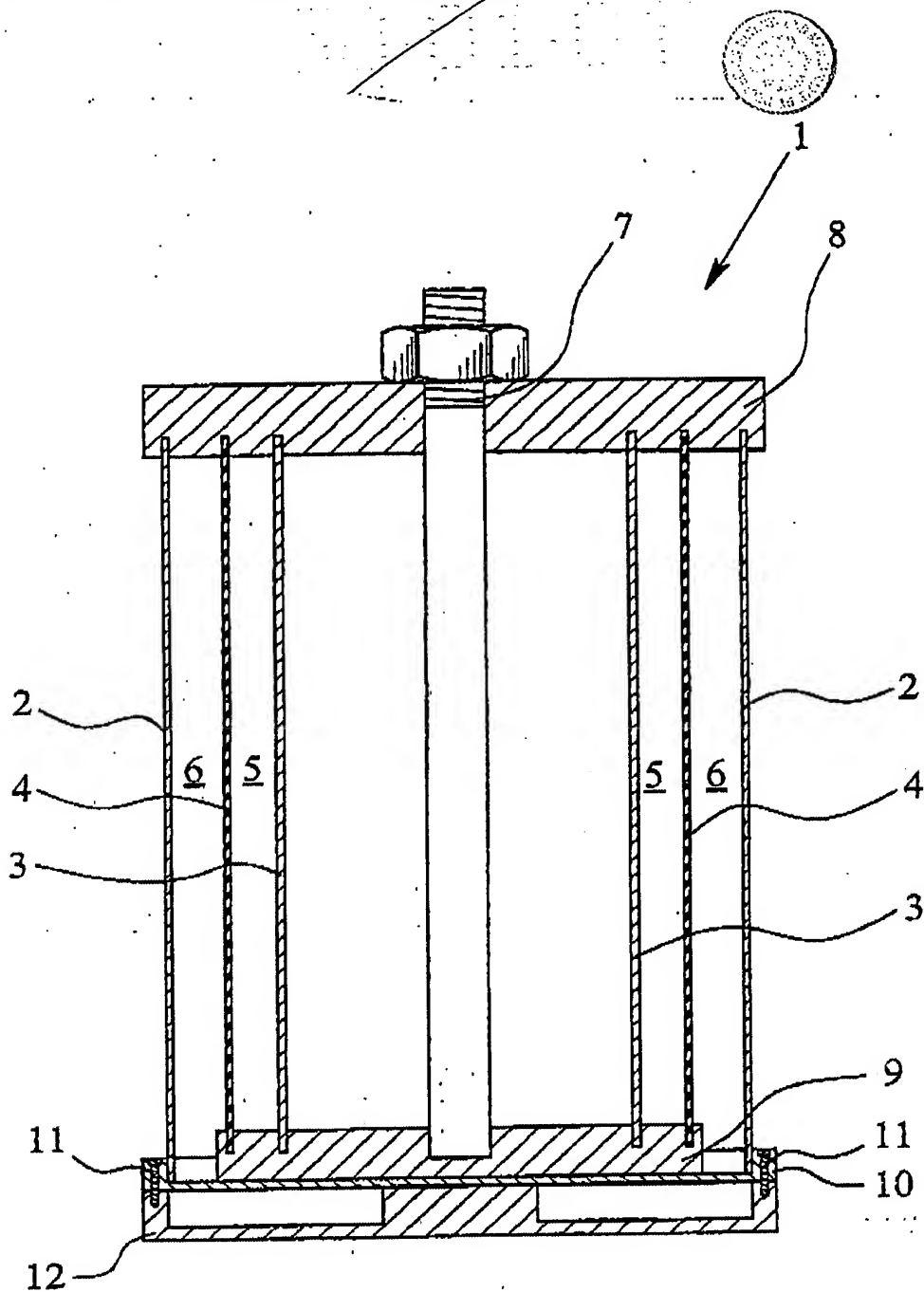


Fig.1

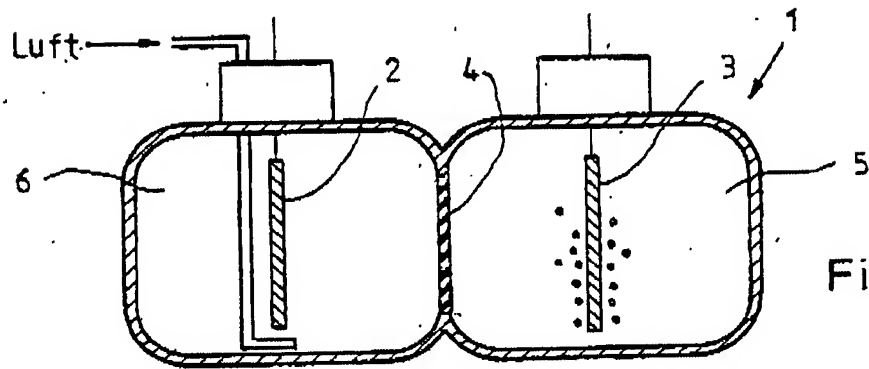


Fig. 2

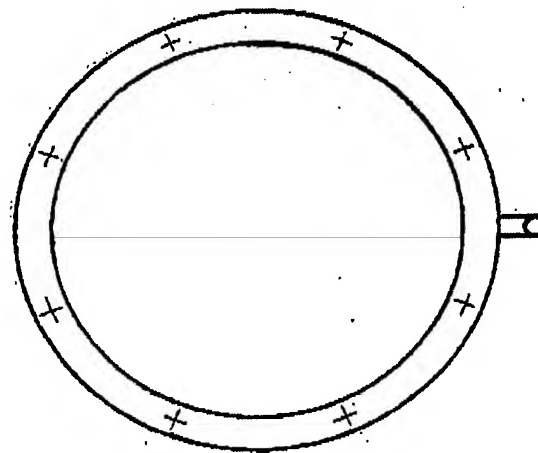


Fig. 3A

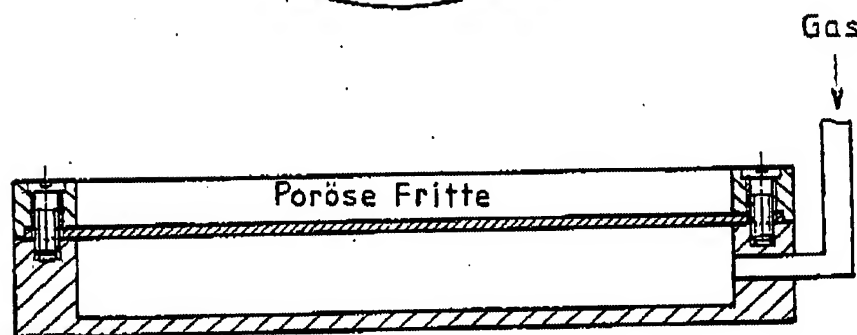


Fig. 3B